

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
9. September 2005 (09.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/083015 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C09D 7/02**,  
B01F 17/00, C08F 2/44, 292/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001913

(22) Internationales Anmeldedatum:  
24. Februar 2005 (24.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 010 155.8  
27. Februar 2004 (27.02.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WIESE, Harm**  
[DE/DE]; Langgewann 1, 69121 Heidelberg (DE). **LE-**  
**UNINGER, Jörg** [DE/DE]; In den Teilern 23 a, 55129  
Mainz (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-**  
**SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR IMPROVING THE STORAGE STABILITY OF COMPOSITE PARTICLE DISPERSIONS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERBESSERUNG DER LAGERSTABILITÄT VON KOMPOSITPARTIKEL-DISPER-  
SIONEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for improving the storage stability of aqueous composite particle dispersions and  
aqueous formulations containing the latter.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Lagerstabilität von wäss-  
rigen Kompositpartikel-Dispersionen und diese enthaltenden wässrigen Formulierungen.



**WO 2005/083015 A1**

## Verfahren zur Verbesserung der Lagerstabilität von Kompositpartikel-Dispersionen

## Beschreibung

- 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Lagerstabilität einer wässrigen Dispersion von Partikeln, welche aus Polymerisat und feinteiligem anorganischem Feststoff aufgebaut sind (Kompositpartikel), welches dadurch gekennzeichnet ist, dass dem wässrigen Dispergiermedium vor, während oder nach der Herstellung der im wässrigen Medium dispergierten Kompositpartikel (wässrige
- 10 Kompositpartikel-Dispersion) eine hydroxygruppenhaltige Alkylaminoverbindung zugesetzt wird.

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ebenfalls wässrige Kompositpartikel-Dispersionen, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten werden sowie
- 15 wässrige Formulierungen, welche solche wässrigen Kompositpartikel-Dispersionen enthalten.

- Wässrige Dispersionen von Kompositpartikeln sind allgemein bekannt. Es handelt sich um fluide Systeme, die als disperse Phase in wässrigem Dispergiermedium aus mehreren ineinander verschlungenen Polymerisatketten bestehenden Polymerisatknäuel, die sogenannte Polymermatrix und feinteiligem anorganischen Feststoff aufgebaute
- 20 Partikel in disperser Verteilung befindlich enthalten. Der Durchmesser der Kompositpartikel liegt häufig im Bereich von 10 nm bis 5000 nm.

- 25 Kompositpartikel und Verfahren zu ihrer Herstellung in Form von wässrigen Kompositpartikel-Dispersionen sowie deren Verwendung sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in den Schriften US-A 3,544,500, US-A 4,421,660, US-A 4,608,401, US-A 4,981,882, EP-A 104 498, EP-A 505 230, EP-A 572 128, GB-A 2 227 739, WO 0118081, WO 0129106, WO 03000760 sowie in Long et al., Tianjin Daxue Xuebao
- 30 1991, 4, Seiten 10 bis 15, Bourgeat-Lami et al., Die Angewandte Makromolekulare Chemie 1996, 242, Seiten 105 bis 122, Paulke et al., Synthesis Studies of Paramagnetic Polystyrene Latex Particles in Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, Seiten 69 bis 76, Plenum Press, New York, 1997, Armes et al., Advanced Materials 1999, 11, Nr. 5, Seiten 408 bis 410 offenbart.

- 35 Nachteilig an den wässrigen Kompositpartikel-Dispersionen oder diese enthaltenden wässrigen Formulierungen ist, dass sie bei längerer Lagerung, insbesondere bei Temperaturen  $\geq 40$  °C, einen Viskositätsanstieg bis hin zu einer Gelierung aufweisen können. Dadurch kann die Verarbeitung der wässrigen Kompositpartikel-Dispersionen oder diese enthaltenden wässrigen Formulierungen erschwert werden. Im Extremfall
- 40 können die wässrigen Kompositpartikel-Dispersionen oder diese enthaltenden wässrigen Formulierungen für die Verarbeitung sogar unbrauchbar werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein neues Verfahren zur Verbesserung der Lagerstabilität von wässrigen Kompositpartikel-Dispersionen und diese enthaltenden wässrigen Formulierungen bereitzustellen.

5 Demgemäss wurden die eingangs definierten Verfahren gefunden.

Von besonderem Vorteil ist es, wenn die hydroxygruppenhaltige Alkylaminoverbindung dem wässrigen Dispergiermedium der wässrigen Kompositpartikel-Dispersion nach deren Herstellung zugesetzt wird. Dabei ist es selbstverständlich, dass die Bedeutung  
10 von „nach der Herstellung der wässrigen Kompositpartikel-Dispersion“ auch die Herstellung einer wässrigen Formulierung mit einschließt, bei deren Herstellung, neben den anderen Formulierungsbestandteilen, auch eine wässrige Kompositpartikel-Dispersion und separat wenigstens eine hydroxygruppenhaltige Alkylaminoverbindung zugegeben wird.

15 Günstig ist es, wenn die eine hydroxygruppenhaltige Alkylaminoverbindung enthaltende wässrige Kompositpartikel-Dispersion oder eine diese enthaltende wässrige Formulierung einen pH-Wert  $\geq 4$ ,  $\geq 5$ ,  $\geq 6$  oder  $\geq 7$  und  $\leq 10$ ,  $\leq 11$ ,  $\leq 12$  oder  $\leq 13$  aufweist. Häufig wird ein pH-Wert im Bereich von  $\geq 7$  und  $\leq 11$  eingestellt.

20 Als hydroxygruppenhaltige Alkylaminoverbindung wird oft eine wasserlösliche acyclische Alkylverbindung mit wenigstens 3 Kohlenstoffatomen und je wenigstens einer Hydroxy- und einer Aminogruppe eingesetzt. Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn es sich bei der Alkylaminoverbindung um ein primäres Amin handelt. Häufig  
25 handelt es sich bei der hydroxygruppenhaltigen Alkylaminoverbindung um eine acyclische Alkylverbindung mit wenigstens 3 Kohlenstoffatomen, welche wenigstens eine Hydroxygruppe und wenigstens eine primäre Aminogruppe enthält. Selbstverständlich ist es auch möglich, Gemische hydroxygruppenhaltiger Aminoverbindungen einzusetzen.

30 Als acyclische Alkylverbindung mit wenigstens 3 Kohlenstoffatomen und je wenigstens einer Hydroxy- und einer Aminogruppe finden beispielsweise Triethanolamin, Diethanolamin, 2-Amino-2-methylethanol, 2-Amino-2,2-dimethylethanol, 3-Aminopropanol-1, 3-Aminopropanol-2, 3-Aminopropandiol-1,2, 2-Amino-2-methylpropandiol-1,3, 4-Aminobutanol-1, 2-Aminobutanol-1, 2-Amino-3-methylbutanol-1, 5-Aminopentanol-1, 2-  
35 (2-Aminoethoxy)-ethanol, 6-Aminoheptanol-1, 7-Aminoheptanol-1, 1-Aminopropanol-2, 3-Amino-3-methylpropanol-1, 3-Amino-2-methylpropanol-1, 3-Amino-3-propylpropanol-1, 3-Amino-3-phenylpropanol-1, 3-Amino-3-cyclohexylpropanol-1, 3-Amino-3-(cyclohexen-3-yl)-propanol-1, 3-Amino-1-vinylpropanol-1, 3-Amino-3,3-dimethylpropanol-1, 3-Amino-2,2-dimethylpropanol-1, 3-Amino-1,1-dimethylpropanol-1, 40 3-Amino-3,3-dimethyl-1-methylpropanol-1, 3-Aminobutanol-1, 4-Aminobutanol-2, 4-Amino-2-methylbutanol-1, 4-Amino-4,4-dimethylbutanol-1, 5-Amino-2,2-

dimethylpentanol-1, 5-Amino-5-methyl-1,1-dimethylpentanol-1, 7-Amino-5-methyl-1,1-dimethylhexanol-1 oder 2-(2-Aminoethylamino)-ethanol Verwendung.

Häufig wird eine hydroxygruppenhaltige Aminoverbindung eingesetzt, welche ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend 2-Amino-2-methylethanol, 2-Amino-2,2-dimethylethanol, 3-Aminopropanol-1, 3-Aminopropanol-2, 3-Aminopropandiol-1,2, 2-Amino-2-methylpropandiol-1,3, 4-Aminobutanol-1, 2-Aminobutanol-1, 2-Amino-3-methylbutanol-1, 5-Aminopentanol-1, 2-(2-Aminoethoxy)-ethanol, 6-Aminohexanol-1 und 7-Aminoheptanol-1.

Die Menge der hydroxygruppenhaltigen Aminoverbindung beträgt 0,01 bis 10 Gew.-%, häufig 0,05 bis 5 Gew.-% und oft 0,1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der wässrigen Kompositpartikel-Dispersion. Dabei kann die Gesamtmenge der hydroxygruppenhaltigen Aminoverbindung dem wässrigen Dispergiermedium vor der Herstellung der Kompositpartikel zugesetzt werden. Auch ist es möglich, dem wässrigen Medium wenigstens eine Teilmenge der hydroxygruppenhaltigen Aminoverbindung vor der Herstellung der Kompositpartikel und die verbliebene Restmenge dem wässrigen Medium während oder nach der Herstellung der Kompositpartikel zuzusetzen. Mit Vorteil wird jedoch die Gesamtmenge der hydroxygruppenhaltigen Aminoverbindung der wässrigen Kompositpartikel-Dispersion oder der diese enthaltenden wässrigen Formulierung zugesetzt. Es ist jedoch auch möglich eine Teilmenge der hydroxygruppenhaltigen Aminoverbindung der wässrigen Kompositpartikel-Dispersion und die verbliebene Restmenge der hydroxygruppenhaltigen Aminoverbindung der die wässrige Kompositpartikel-Dispersion enthaltenden wässrigen Formulierung zuzusetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich vorteilhaft für solche wässrigen Kompositpartikel-Dispersionen, welche nach einer in der WO 03000760 offenbarten Verfahrensweise – auf die im Rahmen dieser Schrift ausdrücklich bezug genommen werden soll – hergestellt wurden. Dieses Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer in wässrigem Medium dispers verteilt und mittels wenigstens eines radikalischen Polymerisationsinitiators im Beisein wenigstens eines dispers verteilten, feinteiligen anorganischen Feststoffs und wenigstens eines Dispergiermittels nach der Methode der radikalisch wässrigen Emulsionspolymerisation polymerisiert wird, wobei

- a) eine stabile wässrige Dispersion des wenigstens einen anorganischen Feststoffs eingesetzt wird, welche dadurch charakterisiert ist, dass sie bei einer Anfangsfeststoffkonzentration von  $\geq 1$  Gew.-%, bezogen auf die wässrige Dispersion des wenigsten einen anorganischen Feststoffs, noch eine Stunde nach ihrer Herstellung mehr als 90 Gew.-% des ursprünglich dispergierten Feststoffes in dispergierter Form enthält und deren dispergierte Feststoffteilchen einen gewichtsmittleren Durchmesser  $\leq 100$  nm aufweisen,

- b) die dispergierten Feststoffteilchen des wenigstens einen anorganischen Feststoffs in einer wässrigen Standardkaliumchlorid-Lösung bei einem pH-Wert, der dem pH-Wert des wässrigen Dispergiermediums vor Beginn der Zugabe der Dispergiermittel entspricht, eine von Null verschiedene elektrophoretische Mobilität zeigen,
- c) die wässrige Feststoffteilchendispersion vor Beginn der Zugabe des wenigstens einen ethylenisch ungesättigten Monomeren mit wenigstens einem anionischen, kationischen und nichtionischen Dispergiermittel versetzt wird,
- d) danach von der Gesamtmenge des wenigstens einen Monomeren 0,01 bis 30 Gew.-% der wässrigen Feststoffteilchendispersion zugesetzt und bis zu einem Umsatz von wenigstens 90 % polymerisiert werden
- und
- e) daran anschließend die Restmenge des wenigstens einen Monomeren unter Polymerisationsbedingungen nach Maßgabe des Verbrauchs kontinuierlich zugegeben wird.

Für dieses Verfahren sind alle diejenigen feinteiligen anorganischen Feststoffe geeignet, welche stabile wässrige Dispersionen ausbilden, die bei einer Anfangsfeststoffkonzentration von  $\geq 1$  Gew.-%, bezogen auf die wässrige Dispersion des wenigstens einen anorganischen Feststoffs, noch eine Stunde nach ihrer Herstellung ohne Rühren oder Schütteln mehr als 90 Gew.-% des ursprünglich dispergierten Feststoffes in dispergierter Form enthalten und deren dispergierten Feststoffteilchen einen Durchmesser  $\leq 100$  nm aufweisen und darüber hinaus bei einem pH-Wert, der dem pH-Wert des wässrigen Reaktionsmediums vor Beginn der Zugabe der Dispergiermittel entspricht, eine von Null verschiedene elektrophoretische Mobilität zeigen.

Die quantitative Bestimmung der Anfangsfeststoffkonzentration und der Feststoffkonzentration nach einer Stunde sowie die Ermittlung der Teilchendurchmesser erfolgt über die Methode der Analytischen Ultrazentrifuge (vgl. hierzu S.E. Harding et al., Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain 1992, Chapter 10, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques, W. Mächtle, Seiten 147 bis 175). Die bei den Teilchendurchmesser angegebenen Werte entsprechen den sogenannten  $d_{50}$ -Werten.

Die Methode zur Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität ist dem Fachmann bekannt (vgl. z.B. R.J. Hunter, Introduction to modern Colloid Science, Kapitel 8.4, Seiten

241 bis 248, Oxford University Press, Oxford, 1993 sowie K. Oka und K. Furusawa, in Electrical Phenomena at Interfaces, Surfactant Science Series, Vol. 76, Kapitel 8, Seiten 151 bis 232, Marcel Dekker, New York, 1998). Die elektrophoretische Mobilität der im wässrigen Reaktionsmedium dispergierten Feststoffteilchen wird mittels eines handelsüblichen Elektrophoresegeräts, wie beispielsweise dem Zetasizer 3000 der Fa. Malvern Instruments Ltd., bei 20 °C und 1 bar (absolut) bestimmt. Hierzu wird die wässrige Feststoffteilchendispersion mit einer pH-neutralen 10 millimolaren (mM) wässrigen Kaliumchlorid-Lösung (Standardkaliumchlorid-Lösung) soweit verdünnt, dass die Feststoffteilchen-Konzentration ca. 50 bis 100 mg/l beträgt. Die Einstellung der Meßprobe auf den pH-Wert, den das wässrige Reaktionsmedium vor Beginn der Zugabe der Dispergiermittel aufweist, erfolgt mittels der gängigen anorganischen Säuren, wie beispielsweise verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure oder Basen, wie beispielsweise verdünnte Natronlauge oder Kalilauge. Die Wanderung der dispergierten Feststoffteilchen im elektrischen Feld wird mittels der sogenannten elektrophoretischen Lichtstreuung detektiert (vgl. z.B. B.R. Ware und W.H. Flygare, Chem. Phys. Lett. 1971, 12, Seiten 81 bis 85). Dabei wird das Vorzeichen der elektrophoretischen Mobilität durch die Wanderungsrichtung der dispergierten Feststoffteilchen definiert, d.h. wandern die dispergierten Feststoffteilchen zur Kathode, ist deren elektrophoretische Mobilität positiv, wandern sie dagegen zur Anode, ist sie negativ.

Ein geeigneter Parameter, um die elektrophoretische Mobilität von dispergierten Feststoffteilchen in einem gewissen Umfang zu beeinflussen oder einzustellen, ist der pH-Wert des wässrigen Reaktionsmediums. Durch Protonierung bzw. Deprotonierung der dispergierten Feststoffteilchen wird die elektrophoretische Mobilität im sauren pH-Bereich (pH-Wert < 7) in positiver und im alkalischen Bereich (pH-Wert > 7) in negativer Richtung verändert. Ein für das in der WO 03000760 offenbarte Verfahren geeigneter pH-Bereich ist der, innerhalb dessen sich eine radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation durchführen läßt. Dieser pH-Bereich liegt in der Regel bei pH 1 bis 12, häufig bei pH 1,5 bis 11 und oft bei pH 2 bis 10.

Der pH-Wert des wässrigen Reaktionsmediums kann mittels handelsüblicher Säuren, wie beispielsweise verdünnte Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure oder Basen, wie beispielsweise verdünnte Natron- oder Kalilauge, eingestellt werden. Häufig ist es günstig, wenn eine Teil- oder die Gesamtmenge der zur pH-Einstellung verwendeten Säure- oder Basenmenge dem wässrigen Reaktionsmedium vor dem wenigstens einen feinteiligen anorganischen Feststoff zugesetzt wird.

Vorteilhaft für das gemäß WO 033000760 offenbarte Verfahren ist, dass dann, wenn die dispergierten Feststoffteilchen unter den vorgenannten pH-Bedingungen

- eine elektrophoretische Mobilität mit negativem Vorzeichen aufweisen, pro 100 Gew.-Teilen des wenigstens einen ethylenisch ungesättigten Monomeren, 0,01

- 5 bis 10 Gew.-Teile, bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-Teile und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-Teile wenigstens eines kationischen Dispergiermittels, 0,01 bis 100 Gew.-Teile, bevorzugt 0,05 bis 50 Gew.-Teile und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-Teile wenigstens eines nichtionischen Dispergiermittels und wenigstens ein anionisches Dispergiermittel eingesetzt werden, wobei dessen Menge so bemessen wird, dass das äquivalente Verhältnis von anionischem zu kationischem Dispergiermittel größer 1 ist, oder
- 10 - eine elektrophoretische Mobilität mit positivem Vorzeichen aufweisen, pro 100 Gew.-Teilen des wenigstens einen ethylenisch ungesättigten Monomeren, 0,01 bis 10 Gew.-Teile, bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-Teile und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-Teile wenigstens eines anionischen Dispergiermittels, 0,01 bis 100 Gew.-Teile, bevorzugt 0,05 bis 50 Gew.-Teile und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-Teile wenigstens eines nichtionischen Dispergiermittels und wenigstens ein kationisches Dispergiermittel eingesetzt werden, wobei dessen Menge so bemessen wird, dass das äquivalente Verhältnis von kationischem zu anionischem Dispergiermittel größer 1 ist.

20 Unter äquivalentem Verhältnis von anionischem zu kationischem Dispergiermittel wird das Verhältnis der eingesetzten Molzahl des anionischen Dispergiermittels multipliziert mit der Anzahl der pro Mol des anionischen Dispergiermittels enthaltenen anionischen Gruppen dividiert durch die eingesetzte Molzahl des kationischen Dispergiermittels multipliziert mit der Anzahl der pro Mol des kationischen Dispergiermittels enthaltenen kationischen Gruppen verstanden. Entsprechendes gilt für das äquivalente Verhältnis von kationischem zu anionischem Dispergiermittel.

30 Die Gesamtmenge des gemäß der WO 03000760 verwendeten wenigstens einen anionischen, kationischen und nichtionischen Dispergiermittels kann in der wässrigen Feststoffdispersion vorgelegt werden. Es ist jedoch auch möglich, lediglich eine Teilmenge der genannten Dispergiermittel, in der wässrigen Feststoffdispersion vorzulegen und die verbliebenen Restmengen während der radikalischen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder diskontinuierlich zuzugeben. Verfahrenswesentlich ist jedoch, dass vor und während der radikalisch initiierten Emulsionspolymerisation das vorgenannte äquivalente Verhältnis von anionischem und kationischem Dispergiermittel in Abhängigkeit vom elektrophoretischen Vorzeichen des feinteiligen Feststoffs aufrechterhalten wird. Werden daher anorganische Feststoffteilchen eingesetzt, welche unter den vorgenannten pH-Bedingungen eine elektrophoretische Mobilität mit negativem Vorzeichen aufweisen, so muss das äquivalente Verhältnis von anionischem zu kationischem Dispergiermittel während der gesamten Emulsionspolymerisation größer 1 sein. In entsprechender Weise muss bei anorganischen Feststoffteilchen mit einer elektrophoretischen Mobilität mit positivem Vorzeichen das äquivalente Verhältnis von kationischem zu anionischem Dispergiermittel während der gesamten Emulsionspoly-

merisation größer 1 sein. Günstig ist es, wenn die äquivalenten Verhältnisse  $\geq 2$ ,  $\geq 3$ ,  $\geq 4$ ,  $\geq 5$ ,  $\geq 6$ ,  $\geq 7$ , oder  $\geq 10$  sind, wobei die äquivalenten Verhältnisse im Bereich zwischen 2 und 5 besonders günstig sind.

- 5 Für das in der WO 03000760 offenbarte Verfahren sowie allgemein zur Herstellung von Kompositpartikel einsetzbare feinteilige anorganische Feststoffe sind Metalle, Metallverbindungen, wie Metalloxide und Metallsalze aber auch Halbmetall- und Nichtmetallverbindungen geeignet. Als feinteilige Metallpulver können Edelmetallkolloide, wie beispielsweise Palladium, Silber, Ruthenium, Platin, Gold und Rhodium sowie diese ent-
- 10 haltende Legierungen eingesetzt werden. Als feinteilige Metalloxide beispielhaft genannt seien Titandioxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Hombitec<sup>®</sup>-Marken der Fa. Sachtleben Chemie GmbH), Zirkonium-(IV)-oxid, Zinn-(II)-oxid, Zinn-(IV)-oxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Nyacol<sup>®</sup> SN-Marken der Fa. Akzo-Nobel), Aluminiumoxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Nyacol<sup>®</sup> AL-Marken der Fa.
- 15 Akzo-Nobel), Bariumoxid, Magnesiumoxid, verschiedene Eisenoxide, wie Eisen-(II)-oxid (Wuestit), Eisen-(III)-oxid (Hämatit) und Eisen-(II/III)-oxid (Magnetit), Chrom-(III)-oxid, Antimon-(III)-oxid, Wismut-(III)-oxid, Zinkoxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Sachtotec<sup>®</sup>-Marken der Fa. Sachtleben Chemie GmbH), Nickel-(II)-oxid, Nickel-(III)-oxid, Cobalt-(II)-oxid, Cobalt-(III)-oxid, Kupfer-(II)-oxid, Yttrium-(III)-oxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Nyacol<sup>®</sup> YTTRIA-Marken der Fa. Akzo-Nobel),
- 20 Cer-(IV)-oxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Nyacol<sup>®</sup> CEO2-Marken der Fa. Akzo-Nobel) amorph und/oder in ihren unterschiedlichen Kristallmodifikationen sowie deren Hydroxyoxide, wie beispielsweise Hydroxytitan-(IV)-oxid, Hydroxyzirkonium-(IV)-oxid, Hydroxyaluminiumoxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Disperal<sup>®</sup>-
- 25 Marken der Fa. Condea-Chemie GmbH) und Hydroxyeisen-(III)-oxid amorph und/oder in ihren unterschiedlichen Kristallmodifikationen. Folgende amorphen und/oder in ihren unterschiedlichen Kristallstrukturen vorliegenden Metallsalze sind im erfindungsgemäßen Verfahren prinzipiell einsetzbar: Sulfide, wie Eisen-(II)-sulfid, Eisen-(III)-sulfid, Eisen-(II)-disulfid (Pyrit), Zinn-(II)-sulfid, Zinn-(IV)-sulfid, Quecksilber-(II)-sulfid, Cadmium-
- 30 (II)-sulfid, Zinksulfid, Kupfer-(II)-sulfid, Silbersulfid, Nickel-(II)-sulfid, Cobalt-(II)-sulfid, Cobalt-(III)-sulfid, Mangan-(II)-sulfid, Chrom-(III)-sulfid, Titan-(II)-sulfid, Titan-(III)-sulfid, Titan-(IV)-sulfid, Zirkon-(IV)-sulfid, Antimon-(III)-sulfid, Wismut-(III)-sulfid, Hydroxide, wie Zinn-(II)-hydroxid, Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, Zinkhydroxid, Eisen-(II)-hydroxid, Eisen-(III)-hydroxid, Sulfate, wie Calciumsulfat, Strontiumsulfat, Bariumsulfat, Blei-(IV)-sulfat, Carbonate, wie Lithiumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Zinkcarbonat, Zirkonium-(IV)-carbonat, Eisen-(II)-carbonat, Eisen-(III)-carbonat, Orthophosphate, wie Lithiumorthophosphat, Calciumorthophosphat, Zinkorthophosphat, Magnesiumorthophosphat, Aluminiumorthophosphat, Zinn-(III)-orthophosphat, Eisen-(II)-orthophosphat, Eisen-(III)-
- 40 orthophosphat, Metaphosphate, wie Lithiummetaphosphat, Calciummetaphosphat, Aluminiummetaphosphat, Pyrophosphate, wie Magnesiumpyrophosphat, Calciumpyrophosphat, Zinkpyrophosphat, Eisen-(III)-pyrophosphat, Zinn-(II)-pyrophosphat, Am-



- moniumphosphate, wie Magnesiumammoniumphosphat, Zinkammoniumphosphat, Hydroxylapatit  $[\text{Ca}_5\{(\text{PO}_4)_3\text{OH}\}]$ , Orthosilikate, wie Lithiumorthosilikat, Calcium-/Magnesiumorthosilikat, Aluminiumorthosilikat, Eisen-(II)-orthosilikat, Eisen-(III)-orthosilikat, Magnesiumorthosilikat, Zinkorthosilikat, Zirkonium-(III)-orthosilikat, Zirkonium-(IV)-orthosilikat, Metasilikate, wie Lithiummetasilikat, Calcium-/Magnesiummetasilikat, Calciummetasilikat, Magnesiummetasilikat, Zinkmetasilikat, Schichtsilikate, wie Natriumaluminiumsilikat und Natriummagnesiumsilikat insbesondere in spontan delaminierender Form, wie beispielsweise Optigel® SH (Marke der Südchemie AG), Saponit® SKS-20 und Hektorit® SKS 21 (Marken der Hoechst AG) sowie Laponite® RD und Laponite® GS (Marken der Laporte Industries Ltd.), Aluminate, wie Lithiumaluminat, Calciumaluminat, Zinkaluminat, Borate, wie Magnesiummetaborat, Magnesiumorthoborat, Oxalate, wie Calciumoxalat, Zirkonium-(IV)-oxalat, Magnesiumoxalat, Zinkoxalat, Aluminiumoxalat, Tatrare, wie Calciumtetrat, Acetylacetonate, wie Aluminiumacetylacetonat, Eisen-(III)-acetylacetonat, Salicylate, wie Aluminiumsalicylat, Citrate, wie Calciumcitrat, Eisen-(II)-citrat, Zinkcitrat, Palmitate, wie Aluminiumpalmitat, Calciumpalmitat, Magnesiumpalmitat, Stearate, wie Aluminiumstearat, Calciumstearat, Magnesiumstearat, Zinkstearat, Laurate, wie Calciumlaurat, Linoleate, wie Calciumlinoleat, Oleate, wie Calciumoleat, Eisen-(II)-oleat oder Zinkoleat.
- Als wesentliche erfindungsgemäß einsetzbare Halbmetallverbindung sei amorphes und/oder in unterschiedlichen Kristallstrukturen vorliegendes Siliziumdioxid genannt. Erfindungsgemäß geeignetes Siliziumdioxid ist kommerziell verfügbar und kann beispielsweise als Aerosil® (Marke der Fa. Degussa AG), Levasil® (Marke der Fa. Bayer AG), Ludox® (Marke der Fa. DuPont), Nyacol® und Bindzil® (Marken der Fa. Akzo-Nobel) und Snowtex® (Marke der Fa. Nissan Chemical Industries, Ltd.) bezogen werden. Erfindungsgemäß geeignete Nichtmetallverbindungen sind beispielsweise kolloidal vorliegender Graphit oder Diamant.
- Als feinteilige anorganische Feststoffe sind solche besonders geeignet, deren Löslichkeit in Wasser bei 20 °C und 1 bar (absolut)  $\leq 1$  g/l, bevorzugt  $\leq 0,1$  g/l und insbesondere  $\leq 0,01$  g/l ist. Besonders bevorzugt sind Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Zinn-(IV)-oxid, Yttrium-(III)-oxid, Cer-(IV)-oxid, Hydroxyaluminiumoxid, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciummorthosphat, Magnesiummorthosphat, Calciummetaphosphat, Magnesiummetaphosphat, Calciumpyrophosphat, Magnesiumpyrophosphat, Orthosilikate, wie Lithiumorthosilikat, Calcium-/Magnesiumorthosilikat, Aluminiumorthosilikat, Eisen-(II)-orthosilikat, Eisen-(III)-orthosilikat, Magnesiumorthosilikat, Zinkorthosilikat, Zirkonium-(III)-orthosilikat, Zirkonium-(IV)-orthosilikat, Metasilikate, wie Lithiummetasilikat, Calcium-/Magnesiummetasilikat, Calciummetasilikat, Magnesiummetasilikat, Zinkmetasilikat, Schichtsilikate, wie Natriumaluminiumsilikat und Natriummagnesiumsilikat insbesondere in spontan delaminierender Form, wie beispielsweise Optigel® SH, Saponit® SKS-20 und Hektorit® SKS 21 sowie Laponite® RD und Laponite® GS, Eisen-(II)-oxid,

Eisen-(III)-oxid, Eisen-(II/III)-oxid, Titandioxid, Hydroxylapatit, Zinkoxid und Zinksulfid. Insbesondere bevorzugt sind siliziumhaltige Verbindungen, wie pyrogene und/oder kolloidale Kieselsäure, Siliziumdioxid-Sole und/oder Schichtsilikate. Häufig weisen diese siliziumhaltigen Verbindungen eine elektrophoretische Mobilität mit negativem Vorzeichen auf.

Vorteilhaft können auch die kommerziell verfügbaren Verbindungen der Aerosil<sup>®</sup>-, Levasil<sup>®</sup>-, Ludox<sup>®</sup>-, Nyacol<sup>®</sup>- und Bindzil<sup>®</sup>-Marken (Siliziumdioxid), Disperal<sup>®</sup>-Marken (Hydroxylaluminiumoxid), Nyacol<sup>®</sup> AL-Marken (Aluminiumoxid), Hombitec<sup>®</sup>-Marken (Titandioxid), Nyacol<sup>®</sup> SN-Marken (Zinn-(IV)-oxid), Nyacol<sup>®</sup> YTTRIA-Marken (Yttrium-(III)-oxid), Nyacol<sup>®</sup> CEO2-Marken (Cer-(IV)-oxid) und Sachtotec<sup>®</sup>-Marken (Zinkoxid) in den erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

Die zur Herstellung der Kompositpartikeln einsetzbaren feinteiligen anorganischen Feststoffe sind so beschaffen, dass die im wässrigen Reaktionsmedium dispergierten Feststoffteilchen einen Teilchendurchmesser von  $\leq 100$  nm aufweisen. Erfolgreich werden solche feinteiligen anorganischen Feststoffe eingesetzt, deren dispergierte Teilchen einen Teilchendurchmesser  $> 0$  nm aber  $\leq 90$  nm,  $\leq 80$  nm,  $\leq 70$  nm,  $\leq 60$  nm,  $\leq 50$  nm,  $\leq 40$  nm,  $\leq 30$  nm,  $\leq 20$  nm oder  $\leq 10$  nm und alle Werte dazwischen aufweisen. Von Vorteil werden feinteilige anorganische Feststoffe eingesetzt, welche einen Teilchendurchmesser  $\leq 50$  nm aufweisen. Die Ermittlung der Teilchendurchmesser erfolgt über die Methode der Analytischen Ultrazentrifuge.

Die Zugänglichkeit feinteiliger Feststoffe ist dem Fachmann prinzipiell bekannt und erfolgt beispielsweise durch Fällungsreaktionen oder chemische Reaktionen in der Gasphase (vgl. hierzu E. Matijevic, Chem. Mater. 1993, 5, Seiten 412 bis 426; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 23, Seiten 583 bis 660, Verlag Chemie, Weinheim, 1992; D.F. Evans, H. Wennerström in The Colloidal Domain, Seiten 363 bis 405, Verlag Chemie, Weinheim, 1994 und R.J. Hunter in Foundations of Colloid Science, Vol. I, Seiten 10 bis 17, Clarendon Press, Oxford, 1991).

Die Herstellung der stabilen Feststoffdispersion erfolgt häufig direkt bei der Synthese der feinteiligen anorganischen Feststoffe in wässrigem Medium oder alternativ durch Eindispersieren des feinteiligen anorganischen Feststoffs in das wässrige Medium. Abhängig vom Herstellweg der feinteiligen anorganischen Feststoffe gelingt dies entweder direkt, beispielsweise beim gefälltem oder pyrogenem Siliziumdioxid, Aluminiumoxid etc. oder unter Zuhilfenahme geeigneter Hilfsaggregate, wie beispielsweise Dispergatoren oder Ultraschallsonotroden.

Vorteilhaft für die Herstellung der wässrigen Kompositpartikel-Dispersionen sind solche feinteiligen anorganischen Feststoffe geeignet, deren wässrige Feststoffdispersion bei einer Anfangsfeststoffkonzentration von  $\geq 1$  Gew.-%, bezogen auf die wässrige Dis-

person des feinteiligen anorganischen Feststoffs, noch eine Stunde nach ihrer Herstellung bzw. durch Aufrühren oder Aufschütteln der sedimentierten Feststoffe, ohne weiteres Rühren oder Schütteln mehr als 90 Gew.-% des ursprünglich dispergierten Feststoffes in dispergierter Form enthält und deren dispergierten Feststoffteilchen einen Durchmesser  $\leq 100$  nm aufweisen. Üblich sind Anfangsfeststoffkonzentrationen  $\leq 60$  Gew.-%. Vorteilhaft können jedoch auch Anfangsfeststoffkonzentrationen  $\leq 55$  Gew.-%,  $\leq 50$  Gew.-%,  $\leq 45$  Gew.-%,  $\leq 40$  Gew.-%,  $\leq 35$  Gew.-%,  $\leq 30$  Gew.-%,  $\leq 25$  Gew.-%,  $\leq 20$  Gew.-%,  $\leq 15$  Gew.-%,  $\leq 10$  Gew.-% sowie  $\geq 2$  Gew.-%,  $\geq 3$  Gew.-%,  $\geq 4$  Gew.-% oder  $\geq 5$  Gew.-% und alle Werte dazwischen, jeweils bezogen auf die wässrige Dispersion des feinteiligen anorganischen Feststoffes, eingesetzt werden. Bezogen auf 100 Gew.-Teile des wenigstens einen ethylenisch ungesättigten Monomeren werden bei der Herstellung wässriger Kompositpartikel-Dispersionen häufig 1 bis 1000 Gew.-Teile, in der Regel 5 bis 300 Gew.-Teile und oft 10 bis 200 Gew.-Teile des wenigstens einen feinteiligen anorganischen Feststoffes verwendet.

Bei der Herstellung der wässrigen Kompositpartikel-Dispersionen gemäß WO 03000760 werden Dispergiermittel mitverwendet, die sowohl die feinteiligen anorganischen Feststoffteilchen als auch die Monomerentröpfchen und die gebildeten Kompositpartikel in der wässrigen Phase dispers verteilt halten und so die Stabilität der erzeugten wässrigen Kompositpartikel-Dispersionen gewährleisten. Als Dispergiermittel kommen sowohl die zur Durchführung von radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisationen üblicherweise eingesetzten Schutzkolloide als auch Emulgatoren in Betracht.

Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 411 bis 420.

Geeignete neutrale Schutzkolloide sind beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyalkylenglykole, Cellulose-, Stärke- und Gelatinederivate.

Als anionische Schutzkolloide, d.h. Schutzkolloide, deren dispergierend wirkende Komponente wenigstens eine negative elektrische Ladung aufweist, kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Polymethacrylsäuren und deren Alkalimetallsalze, Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 4-Styrolsulfonsäure und/oder Maleinsäureanhydrid enthaltende Copolymerisate und deren Alkalimetallsalze sowie Alkalimetallsalze von Sulfonsäuren hochmolekularer Verbindungen, wie beispielsweise Polystyrol, in Betracht.

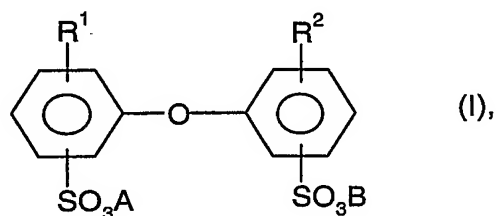
Geeignete kationische Schutzkolloide, d.h. Schutzkolloide, deren dispergierend wirkende Komponente wenigstens eine positive elektrische Ladung aufweist, sind beispielsweise die am Stickstoff protonierten und/oder alkylierten Derivate von N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol, 2-Vinylimidazol,

2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, Acrylamid, Methacrylamid, amingruppentragende Acrylate, Methacrylate, Acrylamide und/oder Methacrylamide enthaltenden Homo- und Copolymerisate.

- 5 Selbstverständlich können auch Gemische aus Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden eingesetzt werden. Häufig werden als Dispergiermittel ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren relative Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 1500 liegen. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander ver-
- 10 träglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Eine Übersicht geeigneter Emulgatoren findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.
- 15 Gebräuchliche nichtionische Emulgatoren sind z.B. ethoxilierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub> bis C<sub>12</sub>) sowie ethoxilierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 80; Alkylrest: C<sub>8</sub> bis C<sub>36</sub>). Beispiele hierfür sind die Lutensol<sup>®</sup> A-Marken (C<sub>12</sub>C<sub>14</sub>-Fettalkoholethoxilate, EO-Grad: 3 bis 8), Lutensol<sup>®</sup> AO-Marken (C<sub>13</sub>C<sub>15</sub>-Oxoalkoholethoxilate, EO-Grad: 3 bis 30), Lutensol<sup>®</sup> AT-Marken (C<sub>16</sub>C<sub>18</sub>-
- 20 Fettalkoholethoxilate, EO-Grad: 11 bis 80), Lutensol<sup>®</sup> ON-Marken (C<sub>10</sub>-Oxoalkoholethoxilate, EO-Grad: 3 bis 11) und die Lutensol<sup>®</sup> TO-Marken (C<sub>13</sub>-Oxoalkoholethoxilate, EO-Grad: 3 bis 20) der BASF AG.

- 25 Übliche anionische Emulgatoren sind z.B. Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C<sub>8</sub> bis C<sub>12</sub>), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub>) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub> bis C<sub>12</sub>), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub>) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>9</sub> bis C<sub>18</sub>).

- 30 Als weitere anionische Emulgatoren haben sich ferner Verbindungen der allgemeinen Formel I



- 35 worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> H-Atome oder C<sub>4</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig H-Atome sind, und A und B Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können, erwiesen. In der allgemeinen Formel I bedeuten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> bevorzugt lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen, insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen

- oder -H, wobei  $R^1$  und  $R^2$  nicht beide gleichzeitig H-Atome sind. A und B sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammonium, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen I, in denen A und B Natrium,  $R^1$  ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und  $R^2$  ein H-Atom oder  $R^1$  ist. Häufig werden technische
- 5 Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, wie beispielsweise Dowfax<sup>®</sup> 2A1 (Marke der Dow Chemical Company). Die Verbindungen I sind allgemein bekannt, z.B. aus US-A 4 269 749, und im Handel erhältlich.
- 10 Geeignete kationenaktive Emulgatoren sind in der Regel einen  $C_6$ - bis  $C_{18}$ -Alkyl-, -Aralkyl- oder heterocyclischen Rest aufweisende primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Ammoniumsalze, Alkanolammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Imidazoliniumsalze, Oxazoliniumsalze, Morpholiniumsalze, Thiazoliniumsalze sowie Salze von Aminoxiden, Chinoliniumsalze, Isochinoliniumsalze, Tropyliumsalze, Sulfoniumsalze und
- 15 Phosphoniumsalze. Beispielhaft genannt seien Dodecylammoniumacetat oder das entsprechende Hydrochlorid, die Chloride oder Acetate der verschiedenen 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylparaffinsäureester, N-Cetylpyridiniumchlorid, N-Laurylpyridiniumsulfat sowie N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N-Dodecyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N-Octyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N,N-Distearyl-N,N-dimethylammoniumchlorid sowie das Gemini-Tensid N,N'-(Lauryldimethyl)ethylendiamindibromid. Zahlreiche weitere Beispiele finden sich in H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1981 und in McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.
- 20 Häufig werden zur Herstellung der wässrigen Kompositpartikel-Dispersionen zwischen 0,1 bis 10 Gew.-%, oft 0,5 bis 7,0 Gew.-% und häufig 1,0 bis 5,0 Gew.-% an Dispergiermittel, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an wässriger Kompositpartikel-Dispersion, eingesetzt. Bevorzugt werden Emulgatoren verwendet.
- 25 Für die Herstellung der Kompositpartikel kommen als ein ethylenisch ungesättigte Monomere u.a. insbesondere in einfacher Weise radikalisch polymerisierbare Monomere in Betracht, wie beispielsweise Ethylen, vinylaromatische Monomere, wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, o-Chlorstyrol oder Vinyltoluole, Ester aus Vinylalkohol und 1 bis 18 C-Atome aufweisenden Monocarbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-
- 30 butyrat, Vinylaurat und Vinylstearat, Ester aus vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome aufweisenden  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit im allgemeinen 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen, wie besonders Acrylsäure- und Methacrylsäuremethyl-, -ethyl-, -n-
- 35 butyl-, -iso-butyl und -2-ethylhexylester, Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäuredi-n-butylester, Nitrile  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie Acrylnitril sowie  $C_{4-8}$ -konjugierte Diene, wie 1,3-Butadien und Isopren. Die genannten Monomere
- 40

bilden in der Regel die Hauptmonomeren, die, bezogen auf die Gesamtmenge der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu polymerisierenden Monomeren normalerweise einen Anteil von  $\geq 50$  Gew.-%,  $\geq 80$  Gew.-% oder  $\geq 90$  Gew.-% auf sich vereinen. In aller Regel weisen diese Monomeren in Wasser bei Normalbedingungen [20 °C, 1 bar (absolut)] lediglich eine mäßige bis geringe Löslichkeit auf.

Monomere, die üblicherweise die innere Festigkeit der Verfilmungen der Polymermatrix erhöhen, weisen normalerweise wenigstens eine Epoxy-, Hydroxy-, N-Methylol- oder Carbonylgruppe, oder wenigstens zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen auf. Beispiele hierfür sind zwei Vinylreste aufweisende Monomere, zwei Vinylidenreste aufweisende Monomere sowie zwei Alkenylreste aufweisende Monomere. Besonders vorteilhaft sind dabei die Di-Ester zweiwertiger Alkohole mit  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren unter denen die Acryl- und Methacrylsäure bevorzugt sind. Beispiele für derartige zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisende Monomere sind Alkylenglykoldiacrylate und -dimethacrylate, wie Ethylenglykoldiacrylat, 1,2-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Butylenglykoldiacrylat, 1,4-Butylenglykoldiacrylate und Ethylenglykoldimethacrylat, 1,2-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butylenglykoldimethacrylat sowie Divinylbenzol, Vinylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Methylenbisacrylamid, Cyclopentadienylacrylat, Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat. In diesem Zusammenhang von besonderer Bedeutung sind auch die Methacrylsäure- und Acrylsäure- $C_1$ - $C_6$ -Hydroxyalkylester wie n-Hydroxyethyl-, n-Hydroxypropyl- oder n-Hydroxybutylacrylat und -methacrylat sowie Verbindungen, wie Diacetonacrylamid und Acetylacetoxyethylacrylat bzw. -methacrylat. Erfindungsgemäß werden die vorgenannten Monomeren, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, in Mengen von bis zu 5 Gew.-% einpolymerisiert.

Optional sind auch Siloxangruppen enthaltende Monomere, wie die Vinyltrialkoxysilane, beispielsweise Vinyltrimethoxysilan, Alkylvinyltrialkoxysilane, Acryloxyalkyltrialkoxysilane, oder Methacryloxyalkyltrialkoxysilane, wie beispielsweise Acryloxyethyltrimethoxysilan, Methacryloxyethyltrimethoxysilan, Acryloxypropyltrimethoxysilan oder Methacryloxypropyltrimethoxysilan einsetzbar. Diese Monomere werden in Mengen von bis zu 2 Gew.-%, häufig 0,01 bis 1 Gew.-% und oft von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge, verwendet.

Daneben können als Monomere zusätzlich solche ethylenisch ungesättigten Monomere A, die entweder wenigstens eine Säuregruppe und/oder deren entsprechendes Anion oder solche ethylenisch ungesättigten Monomere B, die wenigstens eine Amino-, Amido-, Ureido- oder N-heterocyclische Gruppe und/oder deren am Stickstoff protonierten oder alkylierten Ammoniumderivate enthalten, eingesetzt werden. Bezogen auf

die Gesamtmonomerenmenge, beträgt die Menge an Monomeren A bzw. Monomeren B bis zu 10 Gew.-%, oft 0,1 bis 7 Gew.-% und häufig 0,2 bis 5 Gew.-%.

Als Monomere A werden ethylenisch ungesättigte Monomere mit wenigstens einer  
5 Säuregruppe eingesetzt. Dabei kann die Säuregruppe beispielsweise eine Carbonsäure-, Sulfonsäure-, Schwefelsäure-, Phosphorsäure- und/oder Phosphonsäuregruppe sein. Beispiele für Monomere A sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, 4-Styrolsulfonsäure, 2-Methacryloxyethylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure und Vinylphosphonsäure sowie Phosphorsäuremonoester von n-  
10 Hydroxyalkylacrylaten und n-Hydroxyalkylmethacrylaten, wie beispielsweise Phosphorsäuremonoester von Hydroxyethylacrylat, n-Hydroxypropylacrylat, n-Hydroxybutylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat, n-Hydroxypropylmethacrylat oder n-Hydroxybutylmethacrylat. Erfindungsgemäß lassen sich aber auch die Ammonium- und Alkalimetallsalze der vorgenannten wenigstens eine Säuregruppe aufweisenden ethylenisch ungesättigten Monomeren einsetzen. Als Alkalimetall insbesondere bevorzugt  
15 ist Natrium und Kalium. Beispiele hierfür sind die Ammonium-, Natrium- und Kaliumsalze der Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, 4-Styrolsulfonsäure, 2-Methacryloxyethylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure und Vinylphosphonsäure sowie die Mono- und Di-Ammonium-, -Natrium- und -Kaliumsalze  
20 der Phosphorsäuremonoester von Hydroxyethylacrylat, n-Hydroxypropylacrylat, n-Hydroxybutylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat, n-Hydroxypropylmethacrylat oder n-Hydroxybutylmethacrylat.

Bevorzugt werden Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure,  
25 Crotonsäure, 4-Styrolsulfonsäure, 2-Methacryloxyethylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure und Vinylphosphonsäure eingesetzt.

Als Monomere B werden ethylenisch ungesättigte Monomere verwendet, die wenigstens eine Amino-, Amido-, Ureido- oder N-heterocyclische Gruppe und/oder deren am  
30 Stickstoff protonierten oder alkylierten Ammoniumderivate enthalten.

Beispiele für Monomere B, die wenigstens eine Aminogruppe enthalten sind 2-Aminoethylacrylat, 2-Aminoethylmethacrylat, 3-Aminopropylacrylat, 3-Aminopropylmethacrylat, 4-Amino-n-butylacrylat, 4-Amino-n-butylmethacrylat, 2-(N-Methylamino)ethylacrylat, 2-(N-Methylamino)ethylmethacrylat, 2-(N-Ethylamino)ethylacrylat, 2-(N-Ethylamino)ethylmethacrylat, 2-(N-n-Propylamino)ethylacrylat, 2-(N-n-Propylamino)ethylmethacrylat, 2-(N-iso-Propylamino)ethylacrylat, 2-(N-iso-Propylamino)ethylmethacrylat, 2-(N-tert.-Butylamino)ethylacrylat, 2-(N-tert.-Butylamino)ethylmethacrylat (beispielsweise kommerziell verfügbar als Norsocryl® TBAEMA der Fa. Elf Atochem), 2-(N,N-Dimethylamino)ethylacrylat (beispielsweise kommerziell verfügbar als Norsocryl® A-DAME der Fa. Elf Atochem), 2-(N,N-Dimethylamino)ethylmethacrylat (beispielsweise

- kommerziell verfügbar als Norsocryl<sup>®</sup> MADAME der Fa. Elf Atochem), 2-(N,N-Diethylamino)ethylacrylat, 2-(N,N-Diethylamino)ethylmethacrylat, 2-(N,N-Di-n-propylamino)ethylacrylat, 2-(N,N-Di-n-propylamino)ethylmethacrylat, 2-(N,N-Di-iso-propylamino)ethylacrylat, 2-(N,N-Di-iso-propylamino)ethylmethacrylat, 3-(N-Methylamino)propylacrylat, 3-(N-Methylamino)propylmethacrylat, 3-(N-Ethylamino)propylacrylat, 3-(N-Ethylamino)propylmethacrylat, 3-(N-n-Propylamino)propylacrylat, 3-(N-n-Propylamino)propylmethacrylat, 3-(N-iso-Propylamino)propylacrylat, 3-(N-iso-Propylamino)propylmethacrylat, 3-(N-tert.-Butylamino)propylacrylat, 3-(N-tert.-Butylamino)propylmethacrylat, 3-(N,N-Dimethylamino)propylacrylat, 3-(N,N-Dimethylamino)propylmethacrylat, 3-(N,N-Diethylamino)propylacrylat, 3-(N,N-Diethylamino)propylmethacrylat, 3-(N,N-Di-n-propylamino)propylacrylat, 3-(N,N-Di-n-propylamino)propylmethacrylat, 3-(N,N-Di-iso-propylamino)propylacrylat und 3-(N,N-Di-iso-propylamino)propylmethacrylat.
- 15 Beispiele für Monomere B, die wenigstens eine Amidogruppe enthalten sind Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Ethylmethacrylamid, N-n-Propylacrylamid, N-n-Propylmethacrylamid, N-iso-Propylacrylamid, N-iso-Propylmethacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-tert.-Butylmethacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N,N-Diethylmethacrylamid, N,N-Di-n-propylacrylamid, N,N-Di-n-propylmethacrylamid, N,N-Di-iso-propylacrylamid, N,N-Di-iso-propylmethacrylamid, N,N-Di-n-butylacrylamid, N,N-Di-n-butylmethacrylamid, N-(3-N',N'-Dimethylaminopropyl)methacrylamid, Diacetonacrylamid, N,N'-Methylenbisacrylamid, N-(Diphenylmethyl)acrylamid, N-Cyclohexylacrylamid, aber auch N-Vinylpyrrolidon und
- 25 N-Vinylcaprolactam.
- Beispiele für Monomere B, die wenigstens eine Ureidogruppe enthalten sind N,N'-Divinylethylenharnstoff und 2-(1-Imidazolin-2-onyl)ethylmethacrylat (beispielsweise kommerziell verfügbar als Norsocryl<sup>®</sup> 100 der Fa. Elf Atochem).
- 30 Beispiele für Monomere B, die wenigstens eine N-heterocyclische Gruppe enthalten sind 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 1-Vinylimidazol, 2-Vinylimidazol und N-Vinylcarbazol.
- 35 Bevorzugt werden folgende Verbindungen eingesetzt: 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 2-Vinylimidazol, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylmethacrylat, 2-(N,N-Diethylamino)ethylacrylat, 2-(N,N-Diethylamino)ethylmethacrylat, 2-(N-tert.-Butylamino)ethylmethacrylat, N-(3-N',N'-Dimethylaminopropyl)methacrylamid und 2-(1-Imidazolin-2-onyl)ethylmethacrylat.
- 40



Abhängig vom pH-Wert des wässrigen Reaktionsmediums kann ein Teil oder die Gesamtmenge der vorgenannten stickstoffhaltigen Monomere B in der am Stickstoff protonierten quartären Ammoniumform vorliegen.

- 5 Als Monomere B, welche am Stickstoff eine quartäre Alkylammoniumstruktur aufweisen, seien beispielhaft genannt 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylacrylatchlorid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Norsocryl® ADAMQUAT MC 80 der Fa. Elf Atochem), 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylmethacrylatchlorid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Norsocryl® MADQUAT MC 75 der Fa. Elf Atochem), 2-(N-Methyl-N,N-diethylammonium)ethylacrylatchlorid, 2-(N-Methyl-N,N-diethylammonium)ethylmethacrylatchlorid, 2-(N-Methyl-N,N-dipropylammonium)ethylacrylatchlorid, 2-(N-Methyl-N,N-dipropylammonium)ethylmethacrylat, 2-(N-Benzyl-N,N-dimethylammonium)ethylacrylatchlorid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Norsocryl® ADAMQUAT BZ 80 der Fa. Elf Atochem), 2-(N-Benzyl-N,N-dimethylammonium)ethylmethacrylatchlorid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Norsocryl® MADQUAT BZ 75 der Fa. Elf Atochem), 2-(N-Benzyl-N,N-diethylammonium)ethylacrylatchlorid, 2-(N-Benzyl-N,N-diethylammonium)ethylmethacrylatchlorid, 2-(N-Benzyl-N,N-dipropylammonium)ethylacrylatchlorid, 2-(N-Benzyl-N,N-dipropylammonium)ethylmethacrylatchlorid, 3-(N,N,N-Trimethylammonium)propylacrylatchlorid, 3-(N,N,N-Trimethylammonium)propylmethacrylatchlorid, 3-(N-Methyl-N,N-diethylammonium)propylacrylatchlorid, 3-(N-Methyl-N,N-diethylammonium)propylmethacrylatchlorid, 3-(N-Methyl-N,N-dipropylammonium)propylacrylatchlorid, 3-(N-Methyl-N,N-dipropylammonium)propylmethacrylatchlorid, 3-(N-Benzyl-N,N-dimethylammonium)propylacrylatchlorid, 3-(N-Benzyl-N,N-dimethylammonium)propylmethacrylatchlorid, 3-(N-Benzyl-N,N-diethylammonium)propylacrylatchlorid, 3-(N-Benzyl-N,N-diethylammonium)propylmethacrylatchlorid und 3-(N-Benzyl-N,N-dipropylammonium)propylmethacrylatchlorid. Selbstverständlich können an Stelle der genannten Chloride auch die entsprechenden Bromide und Sulfate eingesetzt werden.
- 35 Bevorzugt werden 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylacrylatchlorid, 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylmethacrylatchlorid, 2-(N-Benzyl-N,N-dimethylammonium)ethylacrylatchlorid und 2-(N-Benzyl-N,N-dimethylammonium)ethylmethacrylatchlorid verwendet.
- 40 Selbstverständlich können auch Gemische der vorgenannten ethylenisch ungesättigten Monomere eingesetzt werden.

- Zur Herstellung der wässrigen Kompositpartikel-Dispersion durch radikalische Polymerisation kommen alle diejenigen radikalischen Polymerisationsinitiatoren in Betracht, die in der Lage sind, eine radikalische wässrige Emulsionspolymerisation auszulösen.
- 5 Es kann sich dabei prinzipiell sowohl um Peroxide als auch um Azoverbindungen handeln. Selbstverständlich kommen auch Redoxinitiatorsysteme in Betracht. Als Peroxide können prinzipiell anorganische Peroxide, wie Wasserstoffperoxid oder Peroxodisulfate, wie die Mono- oder Di-Alkalimetall- oder Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure, wie beispielsweise deren Mono- und Di-Natrium-, -Kalium- oder Ammoniumsalze
- 10 oder organische Peroxide, wie Alkylhydroperoxide, beispielsweise tert.-Butyl-, p-Mentyl- oder Cumylhydroperoxid, sowie Dialkyl- oder Diarylperoxide, wie Di-tert.-Butyl- oder Di-Cumylperoxid eingesetzt werden. Als Azoverbindung finden im wesentlichen 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) und 2,2'-Azobis(amidinopropyl)dihydrochlorid (AIBA, entspricht V-50 von Wako Chemicals)
- 15 Verwendung. Als Oxidationsmittel für Redoxinitiatorsysteme kommen im wesentlichen die oben genannten Peroxide in Betracht. Als entsprechende Reduktionsmittel können Schwefelverbindungen mit niedriger Oxidationsstufe, wie Alkalisulfite, beispielsweise Kalium- und/oder Natriumsulfit, Alkalihydrogensulfite, beispielsweise Kalium- und/oder Natriumhydrogensulfit, Alkalimetabisulfite, beispielsweise Kalium- und/oder Natrium-
- 20 metabisulfit, Formaldehydsulfoxyolate, beispielsweise Kalium- und/oder Natriumformaldehydsulfoxyolat, Alkalisalze, speziell Kalium- und/oder Natriumsalze aliphatische Sulfinsäuren und Alkalimetallhydrogensulfide, wie beispielsweise Kalium- und/oder Natriumhydrogensulfid, Salze mehrwertiger Metalle, wie Eisen-(II)-sulfat, Eisen-(II)-Ammoniumsulfat, Eisen-(II)-phosphat, Endiole, wie Dihydroxymaleinsäure, Benzoin
- 25 und/oder Ascorbinsäure sowie reduzierende Saccharide, wie Sorbose, Glucose, Fructose und/oder Dihydroxyaceton eingesetzt werden. In der Regel beträgt die Menge des eingesetzten radikalischen Polymerisationsinitiators, bezogen auf die Gesamtmenge des Monomerengemisches, 0,1 bis 5 Gew.-%.
- 30 Als Reaktionstemperatur für die radikalische wässrige Polymerisationsreaktion in Anwesenheit des feinteiligen anorganischen Feststoffes kommt der gesamte Bereich von 0 bis 170 °C in Betracht. Dabei werden in der Regel Temperaturen von 50 bis 120 °C, häufig 60 bis 110 °C und oft  $\geq 70$  bis 100 °C angewendet. Die radikalische wässrige Emulsionspolymerisation kann bei einem Druck kleiner, gleich oder größer 1 bar (absolut)
- 35 durchgeföhrt werden, wobei die Polymerisationstemperatur 100 °C übersteigen und bis zu 170 °C betragen kann. Vorzugsweise werden leichtflüchtige Monomere wie Ethylen, Butadien oder Vinylchlorid unter erhöhtem Druck polymerisiert. Dabei kann der Druck 1,2, 1,5, 2, 5, 10, 15 bar oder noch höhere Werte einnehmen. Werden Emulsionspolymerisationen im Unterdruck durchgeföhrt, werden Drücke von 950 mbar, häufig
- 40 von 900 mbar und oft 850 mbar (absolut) eingestellt. Vorteilhaft wird die radikalische wässrige Polymerisation bei 1 bar (absolut) unter Inertgasatmosphäre, wie beispielsweise unter Stickstoff oder Argon durchgeföhrt.

Das wässrige Reaktionsmedium kann prinzipiell in untergeordnetem Maße auch wasserlösliche organische Lösungsmittel, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanole, Pentanole, aber auch Aceton etc. umfassen. Bevorzugt erfolgt die Polymerisationsreaktion jedoch in Abwesenheit solcher Lösungsmittel.

Neben den vorgenannten Komponenten können in den Verfahren zur Herstellung der wässrigen Kompositpartikel-Dispersion optional auch radikalkettenübertragende Verbindungen eingesetzt werden, um das Molekulargewicht der durch die Polymerisation zugänglichen Polymerisate zu reduzieren bzw. zu kontrollieren. Dabei kommen im wesentlichen aliphatische und/oder araliphatische Halogenverbindungen, wie beispielsweise n-Butylchlorid, n-Butylbromid, n-Butyljodid, Methylenchlorid, Ethylendichlorid, Chloroform, Bromoform, Bromtrichlormethan, Dibromdichlormethan, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrabromkohlenstoff, Benzylchlorid, Benzylbromid, organische Thioverbindungen, wie primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische Thiole, wie beispielsweise Ethanethiol, n-Propanethiol, 2-Propanethiol, n-Butanethiol, 2-Butanethiol, 2-Methyl-2-propanethiol, n-Pentanethiol, 2-Pentanethiol, 3-Pentanethiol, 2-Methyl-2-butanethiol, 3-Methyl-2-butanethiol, n-Hexanethiol, 2-Hexanethiol, 3-Hexanethiol, 2-Methyl-2-pentanethiol, 3-Methyl-2-pentanethiol, 4-Methyl-2-pentanethiol, 2-Methyl-3-pentanethiol, 3-Methyl-3-pentanethiol, 2-Ethylbutanethiol, 2-Ethyl-2-butanethiol, n-Heptanethiol und seine isomeren Verbindungen, n-Octanethiol und seine isomeren Verbindungen, n-Nonanethiol und seine isomeren Verbindungen, n-Decanethiol und seine isomeren Verbindungen, n-Undecanethiol und seine isomeren Verbindungen, n-Dodecanethiol und seine isomeren Verbindungen, n-Tridecanethiol und seine isomeren Verbindungen, substituierte Thiole, wie beispielsweise 2-Hydroxyethanethiol, aromatische Thiole, wie Benzolthiol, ortho-, meta-, oder para-Methylbenzolthiol, sowie alle weiteren im Polymerhandbook 3<sup>rd</sup> edition, 1989, J. Brandrup und E.H. Immergut, John Wiley & Sons, Abschnitt II, Seiten 133 bis 141, beschriebenen Schwefelverbindungen, aber auch aliphatische und/oder aromatische Aldehyde, wie Acetaldehyd, Propionaldehyd und/oder Benzaldehyd, ungesättigte Fettsäuren, wie Ölsäure, Diene mit nicht konjugierten Doppelbindungen, wie Divinylmethan oder Vinylcyclohexan oder Kohlenwasserstoffe mit leicht abstrahierbaren Wasserstoffatomen, wie beispielsweise Toluol, zum Einsatz. Es ist aber auch möglich, Gemische sich nicht störender vorgenannter radikalkettenübertragender Verbindungen einzusetzen. Die optional eingesetzte Gesamtmenge der radikalkettenübertragenden Verbindungen, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, ist in der Regel  $\leq 5$  Gew.-%, oft  $\leq 3$  Gew.-% und häufig  $\leq 1$  Gew.-%.

Die erfindungsgemäß eingesetzten wässrigen Kompositpartikel-Dispersionen weisen üblicherweise einen Gesamtfeststoffgehalt von 1 bis 70 Gew.-%, häufig von 5 bis 65 Gew.-% und oft von 10 bis 60 Gew.-% auf.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Kompositpartikel besitzen in der Regel Teilchendurchmesser von  $> 10$  und  $\leq 1000$  nm, häufig  $\leq 500$  nm sowie oft  $\leq 250$  nm. Auch die Bestimmung dieser Teilchendurchmesser erfolgt durch die Methode der Analytischen Ultrazentrifuge. Die angegebenen Werte entsprechen den sogenannten  $d_{50}$ -Werten.

5

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Kompositpartikel können unterschiedliche Strukturen aufweisen. Dabei können die Kompositpartikel ein oder mehrere der feinteiligen Feststoffteilchen enthalten. Die feinteiligen Feststoffteilchen können vollständig von der Polymermatrix umhüllt sein. Es ist aber auch möglich, dass ein Teil der feinteiligen Feststoffteilchen von der Polymermatrix umhüllt ist, während ein anderer Teil auf der Oberfläche der Polymermatrix angeordnet ist. Selbstverständlich ist es auch möglich, dass ein Großteil der feinteiligen Feststoffpartikel auf der Oberfläche der Polymermatrix gebunden ist.

10

Häufig werden insbesondere solche Kompositpartikel-Dispersionen eingesetzt, deren Kompositpartikel aus Polymerisaten aufgebaut sind, welche verfilmbar sind und deren Mindestfilmbildetemperatur  $\leq 150$  °C bevorzugt  $\leq 100$  °C und besonders bevorzugt  $\leq 50$  °C ist. Da die Mindestfilmbildetemperatur unterhalb 0 °C nicht mehr messbar ist, kann die untere Grenze der Mindestfilmbildetemperatur nur durch die Glasübergangstemperatur angegeben werden. Die Glasübergangstemperaturen sollten dabei  $-60$  °C, vorzugsweise  $-30$  °C, nicht unterschreiten. Die Bestimmung der Mindestfilmbildetemperatur erfolgt nach DIN 53 787 bzw. ISO 2115 und die Bestimmung der Glasübergangstemperatur nach DIN 53 765 (Differential Scanning Calorimetry, 20 K/min, mid-point-Messung).

20

25

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren zugänglichen wässrigen Kompositpartikel-Dispersionen weisen gegenüber den wässrigen Kompositpartikel-Dispersionen, welchen keine hydroxygruppenhaltige Alkylaminoverbindung enthalten, eine deutlich höhere Lagerstabilität auf.

30

Die erfindungsgemäßen Kompositpartikel-Dispersionen eignen sich insbesondere zur Herstellung von wässrigen Formulierungen, sowie als Rohstoffe zur Herstellung von Klebstoffen, wie beispielsweise Haftklebstoffen, Bauklebstoffen oder Industrieklebstoffen, Bindemitteln, wie beispielsweise für die Papierstreicherei, Dispersionsfarben oder für Druckfarben und Drucklacke zum Bedrucken von Kunststofffolien, zur Herstellung von Vliesstoffen sowie zur Herstellung von Schutzschichten und Wasserdampfsperren, wie beispielsweise bei der Grundierung. Ferner lassen sich die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen Kompositpartikel-Dispersionen auch zur Modifizierung von Zement- und Mörtelformulierungen nutzen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen Kompositpartikel lassen sich prinzipiell auch in der medizinischen Diagnostik sowie in anderen medizinischen Anwendungen einsetzen (vgl. z.B. K. Mosbach und L. Andersson, Nature, 1977, 270, Seiten 259 bis 261; P.L. Kro-

35

40

nick, Science 1978, 200, Seiten 1074 bis 1076; US-A 4,157,323). Mit Vorteil eignen sich die erfindungsgemäßen Kompositpartikel-Dispersionen zur Herstellung wässriger Beschichtungsmassen, wie beispielsweise Dispersionsfarben, Lackfarben oder Grundierungen.

5

Von Bedeutung dabei ist, dass auch die wässrigen Formulierungen, welche eine wässrige Kompositpartikel-Dispersion sowie wenigstens eine hydroxygruppenhaltige Alkylaminoverbindung enthalten, eine deutlich erhöhte Lagerstabilität aufweisen und so auch nach längerer Zeit sicher verarbeitet werden können.

10

## Beispiele

### I. Herstellung einer wässrigen Kompositpartikel-Dispersion

15 In einem 2 l-Vierhalskolben, ausgerüstet mit einem Rückflußkühler, einem Thermometer, einem mechanischen Rührer sowie einer Dosiervorrichtung, wurden bei 20 bis 25 °C (Raumtemperatur) und 1 bar (absolut) unter Stickstoffatmosphäre und Rühren (200 Umdrehungen pro Minute) 416,6 g Nyacol® 2040 und daran anschließend ein Gemisch aus 2,5 g Methacrylsäure und 12 g einer 10 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumhydroxid innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Danach fügte man der gerührten Reaktionsmischung während 15 Minuten ein Gemisch aus 10,4 g einer 20 gew.-%igen wässrigen Lösung des nichtionischen Tensids Lutensol® AT 18 (Marke der BASF AG, C<sub>16</sub>C<sub>18</sub>-Fettalkoholethoxilat mit durchschnittlich 18 Ethylenoxid-Einheiten) und 108,5 g entionisiertem Wasser zu. Daran anschließend wurde dem Reaktionsgemisch während 25 60 Minuten 0,83 g N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid (CTAB), gelöst in 200 g entionisiertem Wasser, zudosiert. Danach heizte man das Reaktionsgemisch auf eine Reaktionstemperatur von 80 °C auf.

Parallel stellte man als Zulauf 1 eine Monomerenmischung, bestehend aus 117,5 g 30 Methylmethacrylat, 130 g n-Butylacrylat und 0,5 g Methacryloxypropyltrimethoxysilan sowie als Zulauf 2 eine Initiatorlösung, bestehend aus 2,5 g Natriumperoxodisulfat, 7 g einer 10 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumhydroxid und 200 g entionisiertem Wasser, her.

35 Anschließend wurden bei der Reaktionstemperatur gerührten Reaktionsmischung während 5 Minuten über zwei separate Zulaufleitungen 21,1 g von Zulauf 1 und 57,1 g von Zulauf 2 zugegeben. Danach rührte man die Reaktionsmischung eine Stunde bei Reaktionstemperatur. Anschließend fügte man dem Reaktionsgemisch 0,92 g einer 45 gew.-%igen wässrigen Lösung von Dowfax® 2A1 zu. Innerhalb von 2 Stunden wurden nun zeitgleich beginnend die Reste von Zulauf 1 und Zulauf 2 dem Reaktionsgemisch 40 kontinuierlich zudosiert. Danach rührte man die Reaktionsmischung eine weitere Stunde bei Reaktionstemperatur und kühlte sie anschließend auf Raumtemperatur ab.

Die so erhaltene wässrige Kompositpartikel-Dispersion wies einen Feststoffgehalt von 35,1 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Kompositpartikel-Dispersion, auf.

## 5 II. Anwendungstechnische Prüfung

### a) Lagerstabilität der wässrigen Kompositpartikel-Dispersion

- 10 Zur Überprüfung der Lagerstabilität wurden jeweils 50 g vorgenannter wässriger Kompositpartikel-Dispersion mit 0,175 g (entsprechend 0,5 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der wässrigen Kompositpartikel-Dispersion) und mit 0,35 g (entsprechend 1,0 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der wässrigen Kompositpartikel-Dispersion) einer 50 gew.-%igen wässrigen Lösung der hydroxygruppenhaltigen Alkylaminoverbindung versetzt, homogen gemischt und anschließend in geschlossenen
- 15 100 ml-Probenfläschchen bei 70 °C gelagert und täglich visuell auf Gelierung (starker Viskositätsanstieg, „honigartig zäh“) geprüft. In Tabelle 1 sind die für die unterschiedlichen Alkylaminoverbindungen erhaltenen Gelierzeiten aufgelistet.

20 Tabelle 1: Gelierzeiten von mit hydroxygruppenhaltiger Alkylaminoverbindung stabilisierter wässriger Kompositpartikel-Dispersion in Tagen

	zugesetzte Menge	
	0,5 Gew.-%	1,0 Gew.-%
hydroxygruppenhaltige Alkylaminoverbindung		
ohne	6	6
Triethanolamin	7	9
Diethanolamin	7	9
2-Amino-2,2-dimethylethanol	14	23
3-Aminopropanol-1	17	26
1-Aminopropanol-2	12	19
3-Aminopropandiol-1,2	11	14
2-Amino-2-methylpropandiol-1,2	7	10
4-Aminobutanol-1	17	34
2-Aminobutanol-1	10	18
2-Amino-3-methylbutanol-1	13	17
5-Aminopentanol-1	17	38
2-(2-Aminoethoxy)-ethanol	9	11

## b) Lagerstabilität einer wässrigen Beschichtungsformulierung

- 5 Aus den nachfolgend angegebenen Bestandteilen (Mengen in g) wurden bei Raumtemperatur unter Rühren mit einem Scheibenrührer bei 1000 Umdrehungen pro Minute die beiden Pigmentpasten P1 und P2 abgemischt. Dabei wurden die einzelnen Bestandteile der Abmischung in der angegebenen Reihenfolge zugegeben.

Bestandteil	P1	P2
entionisiertes Wasser	140	148
Biozid (Actacid <sup>®</sup> MBS, Fa. Thor)	2	2
Verdickungsmittel (Collacral <sup>®</sup> DS 6256, Fa. BASF AG)	3	3
25 gew.-%ige wässrige Lösung von Ammoniak	0,5	0,5
2-Amino-2,2-dimethylethanol	8	-
Dispergiermittel (Pigmentverteiler <sup>®</sup> MD 20, Fa. BASF AG)	10	10
Dispergiermittel (Collacral <sup>®</sup> LR 8954, Fa. BASF AG)	10	10
Entschäumer (Tego <sup>®</sup> LA-E 511, Fa. Tego Chemie Service GmbH)	2	2
Pigment (Titandioxid, Kronos <sup>®</sup> 2190, Fa. Kronos Titan GmbH)	120	120
Füllstoff (Omycarb <sup>®</sup> 5GU, Fa. Omya GmbH)	40	40
Füllstoff (Finntalc <sup>®</sup> M15, Fa. Omya GmbH)	20	20

- 10 Nach beendeter Zugabe wurden die beiden Pigmentpasten 20 Minuten bei 1000 Umdrehungen pro Minute weitergerührt. Danach wurden jeder der beiden Pigmentpasten unter weiterem Rühren jeweils 1 g Entschäumer (Byk<sup>®</sup> 022, Fa. Byk-Chemie GmbH), 20 g einer auf einen Feststoffgehalt von 5 Gew.-% verdünnten Verdickerlösung (Collacral<sup>®</sup> LR 8990, Fa. BASF AG) sowie 597 g der oben beschriebenen wässrigen Kompositpartikel-Dispersion und 27 g entionisiertes Wasser zugegeben. Die so erhaltenen wässrigen Beschichtungsmassen wurden für 20 Minuten bei 500 Umdrehungen pro Minute gerührt. Vor den weiteren Prüfungen ließ man die Beschichtungsmassen 24 Stunden bei Raumtemperatur ruhen. Innerhalb vorgenannter Ruhephase gelierte die Beschichtungsmasse P2.
- 20 Zur Prüfung auf Lagerstabilität wurde von der wässrigen Beschichtungsmasse P1 die Viskosität bei 23 °C mittels eines ICI Kegel/Platten-Viskosimeters (in Anlehnung an ASTM D4287) und eines Brookfield KU 1-Viskosimeters (in Anlehnung an ASTM D562) vor und nach einer Lagerung von 14 Tagen bei 50 °C bestimmt. Dabei konnte praktisch
- 25 keinerlei Viskositätsänderung festgestellt werden.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der Lagerstabilität einer wässrigen Dispersion von Partikeln, welche aus Polymerisat und feinteiligem anorganischem Feststoff aufgebaut sind (Kompositpartikel), dadurch gekennzeichnet, dass dem wässrigen Dispergiermedium vor, während oder nach der Herstellung der im wässrigen Medium dispergierten Kompositpartikel (wässrige Kompositpartikel-Dispersion) eine hydroxygruppenhaltige Alkylaminoverbindung zugesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die hydroxygruppenhaltige Alkylaminoverbindung dem wässrigen Dispergiermedium der wässrigen Kompositpartikel-Dispersion nach deren Herstellung zugesetzt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die eine hydroxygruppenhaltige Alkylaminoverbindung enthaltende wässrige Kompositpartikel-Dispersion einen pH-Wert  $\geq 7$  und  $\leq 11$  aufweist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als hydroxygruppenhaltige Alkylaminoverbindung eine acyclische Alkylverbindung mit wenigstens 3 Kohlenstoffatomen und je wenigstens einer Hydroxy- und einer Aminogruppe eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Alkylaminoverbindung um ein primäres Amin handelt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der hydroxygruppenhaltigen Alkylaminoverbindung um eine acyclische Alkylverbindung mit wenigstens 3 Kohlenstoffatomen handelt, welche wenigstens eine Hydroxygruppe und wenigstens eine primäre Aminogruppe enthält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der hydroxygruppenhaltigen Aminoverbindung 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der wässrigen Kompositpartikel-Dispersion, beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Kompositpartikel-Dispersion nach einem Verfahren hergestellt wurde, bei dem wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer in wässrigem Medium dispers verteilt und mittels wenigstens eines radikalischen Polymerisationsinitiators im Beisein wenigstens eines dispers verteilten, feinteiligen anorganischen Feststoffs und wenigstens eines Dispergiermittels nach der Methode der radikalisch wässrigen Emulsionspolymerisation polymerisiert wird, wobei



- 5 a) eine stabile wässrige Dispersion des wenigstens einen anorganischen Feststoffs eingesetzt wird, welche dadurch charakterisiert ist, dass sie bei einer Anfangsfeststoffkonzentration von  $\geq 1$  Gew.-%, bezogen auf die wässrige Dispersion des wenigstens einen anorganischen Feststoffs, noch eine Stunde nach ihrer Herstellung mehr als 90 Gew.-% des ursprünglich dispergierten Feststoffes in dispergierter Form enthält und deren dispergierte Feststoffteilchen einen gewichtsmittleren Durchmesser  $\leq 100$  nm aufweisen,
- 10 b) die dispergierten Feststoffteilchen des wenigstens einen anorganischen Feststoffs in einer wässrigen Standardkaliumchlorid-Lösung bei einem pH-Wert, der dem pH-Wert des wässrigen Dispergiermediums vor Beginn der Zugabe der Dispergiermittel entspricht, eine von Null verschiedene elektrophoretische Mobilität zeigen,
- 15 c) die wässrige Feststoffteilchendispersion vor Beginn der Zugabe des wenigstens einen ethylenisch ungesättigten Monomeren mit wenigstens einem anionischen, kationischen und nichtionischen Dispergiermittel versetzt wird,
- 20 d) danach von der Gesamtmenge des wenigstens einen Monomeren 0,01 bis 30 Gew.-% der wässrigen Feststoffteilchendispersion zugesetzt und bis zu einem Umsatz von wenigstens 90 % polymerisiert werden
- 25 und
- e) daran anschließend die Restmenge des wenigstens einen Monomeren unter Polymerisationsbedingungen nach Maßgabe des Verbrauchs kontinuierlich zugegeben wird.
- 30 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem feinteiligen anorganischen Feststoff um eine siliziumhaltige Verbindung handelt.
- 35 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem feinteiligen anorganischen Feststoff um pyrogene und/oder kolloidale Kieselsäure und/oder ein Schichtsilikat handelt.
- 40 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der hydroxygruppenhaltigen Aminoverbindung um eine Verbindung handelt, welche ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend 2-Amino-2-methylethanol, 2-Amino-2,2-dimethylethanol, 3-Aminopropanol-1, 3-

Aminopropanol-2, 3-Aminopropandiol-1,2, 2-Amino-2-methylpropandiol-1,3, 4-Aminobutanol-1, 2-Aminobutanol-1, 2-Amino-3-methylbutanol-1, 5-Aminopentanol-1, 2-(2-Aminoethoxy)-ethanol, 6-Aminohexanol-1 und 7-Aminoheptanol-1.

- 5
12. Wässrige Kompositpartikel-Dispersion erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11.
- 10
13. Wässrige Beschichtungsmasse enthaltend eine wässrige Kompositpartikel-Dispersion gemäß Anspruch 12.
14. Verwendung einer wässrigen Kompositpartikel-Dispersion gemäß Anspruch 12 zur Herstellung wässriger Beschichtungsmassen.
- 15
15. Verfahren zur Verbesserung der Lagerstabilität einer wässrigen Formulierung, welche wenigstens eine wässrige Kompositpartikel-Dispersion enthält, dadurch gekennzeichnet, dass dem wässrigen Formulierungsmedium vor, während oder nach der Herstellung der wässrigen Formulierung eine hydroxygruppenhaltige Alkylaminoverbindung zugesetzt wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/001913

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D7/02 B01F17/00 C08F2/44 C08F292/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C08K C09D B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 387 997 B1 (GROLEMUND MARY E ET AL) 14 May 2002 (2002-05-14)  examples 1,A,B,C	1-4, 7-10, 12-15
X	US 2002/132890 A1 (RAMESH SWAMINATHAN ET AL) 19 September 2002 (2002-09-19) claims 1,14	1-7, 11-15
Y	WO 03/000760 A (BASF AKTIENGESSELLSCHAFT; XUE, ZHIJIAN; WIESE, HARM) 3 January 2003 (2003-01-03) cited in the application the whole document	1-15
Y	US 5 279 664 A (ROBINSON ET AL) 18 January 1994 (1994-01-18) column 1, line 41 - line 58 column 2, line 8 - line 12	1-15



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 June 2005

Date of mailing of the international search report

21/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thomas, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/001913

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6387997	B1	14-05-2002	AU 1581201 A CA 2390381 A1 EP 1246863 A1 WO 0134681 A1	06-06-2001 17-05-2001 09-10-2002 17-05-2001
US 2002132890	A1	19-09-2002	CA 2430991 A1 EP 1366123 A2 MX PA03003284 A WO 02051948 A2 US 2004048959 A1 US 2002123552 A1	04-07-2002 03-12-2003 07-08-2003 04-07-2002 11-03-2004 05-09-2002
WO 03000760	A	03-01-2003	DE 10129537 A1 BR 0210566 A CA 2449887 A1 CN 1518566 A WO 03000760 A1 EP 1401902 A1 HU 0401878 A2 JP 2004532347 T US 2004171728 A1	09-01-2003 03-08-2004 03-01-2003 04-08-2004 03-01-2003 31-03-2004 28-12-2004 21-10-2004 02-09-2004
US 5279664	A	18-01-1994	AU 3244093 A WO 9312050 A1	19-07-1993 24-06-1993

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001913

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C09D7/02 B01F17/00 C08F2/44 C08F292/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C08K C09D B01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 387 997 B1 (GROLEMUND MARY E ET AL) 14. Mai 2002 (2002-05-14)  Beispiele 1,A,B,C	1-4, 7-10, 12-15
X	US 2002/132890 A1 (RAMESH SWAMINATHAN ET AL) 19. September 2002 (2002-09-19) Ansprüche 1,14	1-7, 11-15
Y	WO 03/000760 A (BASF AKTIENGESSELLSCHAFT; XUE, ZHIJIAN; WIESE, HARM) 3. Januar 2003 (2003-01-03) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-15
Y	US 5 279 664 A (ROBINSON ET AL) 18. Januar 1994 (1994-01-18) Spalte 1, Zeile 41 - Zeile 58 Spalte 2, Zeile 8 - Zeile 12	1-15

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

10. Juni 2005

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

21/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thomas, D

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001913

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6387997 B1	14-05-2002	AU 1581201 A CA 2390381 A1 EP 1246863 A1 WO 0134681 A1	06-06-2001 17-05-2001 09-10-2002 17-05-2001
US 2002132890 A1	19-09-2002	CA 2430991 A1 EP 1366123 A2 MX PA03003284 A WO 02051948 A2 US 2004048959 A1 US 2002123552 A1	04-07-2002 03-12-2003 07-08-2003 04-07-2002 11-03-2004 05-09-2002
WO 03000760 A	03-01-2003	DE 10129537 A1 BR 0210566 A CA 2449887 A1 CN 1518566 A WO 03000760 A1 EP 1401902 A1 HU 0401878 A2 JP 2004532347 T US 2004171728 A1	09-01-2003 03-08-2004 03-01-2003 04-08-2004 03-01-2003 31-03-2004 28-12-2004 21-10-2004 02-09-2004
US 5279664 A	18-01-1994	AU 3244093 A WO 9312050 A1	19-07-1993 24-06-1993